

明 細 書

ポジ型感光性組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、波長700〜1,100nmのレーザー光に露光感応して該感応部がアルカリ現像液に可溶になる赤外波長域レーザー感応性を有するアルカリ可溶性のポジ型感光性組成物に関する。本発明のポジ型感光性組成物は、特に、印刷版、電子部品、精密機器部品等のフォトファブリケーションの分野に使用される。

背景技術

- [0002] 化学変化以外の変化によって露光部の現像液に対する溶解度を増大させることによりポジ画像を形成する方法として、ポジ型感光性組成物を波長700〜1,100nmのレーザー光により焼き付ける方法が注目されている(例えば、特許文献1〜9等参照。)。
- [0003] 上記の各特許文献に記載された平版印刷版の塗膜を形成しているポジ型感光性組成物は、赤外吸収色素等の赤外光を吸収して熱に変換する物質と、ノボラック樹脂等のアルカリ可溶性樹脂とを主な感光層成分とし、赤外レーザー光露光で発生した熱によって、分子の主鎖又は側鎖の部分が切断されてアルカリ可溶性が一層高まる低分子になるコンフォメーション変化を起こすとともに、一部はアブレーション樹脂のコンフォメーション変化等の物理変化を起こして現像液に対する溶解度を増大させるものである。
- [0004] 他方、グラビア印刷ロールの製版方法の一つとして、被製版ロールの硫酸銅メッキ面に感光膜を塗布形成しレーザーにより画像を焼き付けてから現像し食刻しレジスト剥離してクロムメッキする、いわゆるエッチング法が行なわれている。従来のエッチング法では、被製版ロールにネガ型の感光膜を塗布し塗布膜を室温で乾固してネガ型感光膜とし、アルゴンイオンレーザーにより焼付けを行なっている。
- [0005] これに対し、ポジ型感光膜を形成して波長700〜1,100nmのレーザー光により焼付けすることはグラビア印刷ロールの製版では行なわれていなかった。波長700〜1,100nmのレーザー光を高出力できる半導体レーザーやYAGレーザー等を用いポ

ジ型感光膜を用いる高解像度のグラビア製版システムは、実用されておらず、アルゴンイオンレーザーを用いる場合に比べて、装置の小型化、製版作業時の環境光等の面から、その実現が強く望まれている。

- [0006] アルゴンイオンレーザー光のビーム径と波長700〜1,100nmのレーザー光のビーム径が同じ大きさであるならば、レーザーの解像度は、ネガ型よりもポジ型の方が高解像度になりかつ処理時間が大幅に短縮できる。又、ポジ型感光性組成物の感光膜を赤外波長域のレーザーでポジ画像を焼き付ける方が、ネガ型感光性組成物の感光膜をアルゴンイオンレーザーでネガ画像を焼き付けるよりもパターンの切れが良い。これは、ポジ型感光性組成物とネガ型感光性組成物との組成の相違によるパターンの切れの差と考えられる。
- [0007] カナダのクレオサイテックス社の高出力半導体レーザーヘッドは、赤外波長域のレーザーを放射するもので、オフセット印刷機に搭載されポジ型感光性組成物への照射が行なわれ良好な現像を行ない得るものであり世界的に実用されている。
- [0008] そこで、グラビア印刷ロールの製版方法の一つとしてのエッチング法について、ノボラック樹脂とシアニン色素を配合したポジ型感光性組成物の原液を作り、この原液を溶剤で薄めたポジ型感光剤をグラビア用被製版ロールの硫酸銅メッキ面に塗布形成し、クレオサイテックス社の高出力半導体レーザーヘッドを搭載した露光装置(株式会社シンク・ラボラトリー製)により赤外波長域のレーザーを照射してポジ画像を焼き付けてから現像するテストを行ったところ、感光膜が全面的に離脱し満足なレジスト画像が一つも得られなかった。
- [0009] これに対し、例えば、200φmmの被製版ロールを25r. p. mの低速度で回転させてスパイラルスキャン方式でネガ型感光膜を塗布して液垂れが起こらなくなる時間(約5分)を経過させ、さらに塗布完了から15分経過後に回転を止めた時点で成膜として、レーザーにより画像を焼き付けてから現像すると、問題なく良好なパターンが切れる。
- [0010] そこで、膜面を高温に加熱操作するバーニングを行い、密着力を付与することが必要であると考えられた。バーニングを行なう必要があるのは、ポジ型感光性組成物の銅メッキ面又は銅合金メッキ面に対する密着性が乏しいことに起因して造膜されない

状態が生じているものと考えられ、造膜後にバーニングを行なうと、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質の水素結合を強めて密着性を高められると考えられるからである。

[0011] 又、オフセット印刷版ではバーニングを行なわなくても良好な感光膜が形成されるのに、グラビア版用の被製版ロールへの感光膜の形成にバーニングを行なう必要があるのは、オフセット印刷版では感光膜を形成する基材が薄いアルミニウム板であり密着性が良いのに対して、グラビア版用の被製版ロールでは硫酸銅メッキ面であり硫酸銅メッキ面に対する密着性が極めて悪い相性に起因しているものと考えられた。

[0012] ところが、前記作成したノボラック樹脂とシアニン色素を配合したポジ型感光性組成物を被製版ロールに塗布し膜面温度が60℃になるように30分間バーニングを行なってからレーザー露光して現像したところ現像が不良となった。多数回のテストを繰り返した結果、成膜したときのMEK, IPA, PM等の合計の溶剤残留濃度がおよそ6%以上であるとレーザーにより画像を焼き付けることができないことが判明した。

[0013] そこで、膜面温度が130℃になるように30分間バーニングを行なったところ、溶剤濃度が2%になったが、非画線部も含め全面的に離脱する現像不良が起きた。バーニングを行なってもなお現像不良が起きる原因としては、ポジ型感光性組成物の硫酸銅メッキに対する密着性が低過ぎることが考えられた。

[0014] そこで、ポジ型感光性組成物を使用する場合には、溶剤残留濃度を6%以下にするため、好ましくは3%以下にするため、並びに、必要十分な密着力を付与するために、感光膜の塗布後にバーニングを必要的に行なうこととして、さらに、密着剤としてシランカップリング剤を入れて感光膜の密着力の増大を図った結果、露光・現像がやや良好に行なえるようになった。具体的には、例えば200 φ mmの被製版ロールを25r. p. mの低速度で回転させてポジ型感光剤を塗布し、液垂れが生じないように回転を続行して自然乾燥条件下で5分経過させて液垂れが起こらなくなる状態に溶剤が気化した乾燥度合いの感光膜をセットし、その後に、130℃で30分間バーニングしたときの溶剤残留濃度は2%未満であり、レーザーにより画像を焼き付けることができ現像ができた。

[0015] しかしながら、膜に対する密着性が最良とは言えず露光・現像がやや良好の域から

越えなかった。又、膜面温度を130℃にすると、バーニングとその後の冷却に100分以上の時間を要し、多量の熱エネルギーを必要とし、ランニングコストが高くなり、これでは実用性に乏しいことが分った。又、膜面温度を130℃にすると、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質の水素結合が強まって現像しにくくなるとともに、シアニン色素に変性を来して感度低下する。

- [0016] グラビア用被製版ロールは、ロール基材がアルミニウムのもものと鉄製のもものとがあり、その上、ロール径が相違しているとともにロール径が相違すると肉厚が全て異なってくるので、比熱容量の相違によりヒーターで同じ時間だけ加熱しても熱がロール基材へ伝わり膜面温度が常に130℃に加熱されるものではなく様々に異なった温度に加熱されるバラツキが生じるので、温度を下げて比熱容量の問題を無くすることが重要であると考えた。
- [0017] 溶剤濃度を6%以下にするためのバーニングは、溶剤離れが良い組成を選択することにより膜面温度を130℃よりもはるかに低い温度にして行なっても達成できると考えた。加熱時間を短くしていくテストを行い、膜面のバーニング温度を80℃～100℃に下げて50分間バーニングしたところ、溶剤濃度が6%以下になったことを確認したが、現像不良という結果になった。原因として、上記のシランカップリング剤では、必要十分な密着力が得られないと結論付けた。
- [0018] 次いで、密着剤としてシランカップリング剤に代えて硬化促進剤であるイミダゾールを入れて見たが、シランカップリング剤の場合と特に変わりはなく、膜面のバーニング温度もシランカップリング剤の場合と同じであった。
- [0019] 引き続いて、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質と、画像露光光源の赤外線を吸収して熱に変換する光熱変換物質からなるポジ型感光性組成物の原液に対して各種密着剤を代えて添加して室温25℃にて硫酸銅メッキロールに感光膜を形成し現像するテストを行なったところ、チタン有機化合物を添加したポジ型感光性組成物の感光膜については、バーニング温度を著しく低下させることができた(特許文献10参照。)
- [0020] チタン有機化合物を添加したポジ型感光性組成物の感光膜の場合は、バーニング温度が46℃でも良好に成膜できて、感度が良好になり現像が容易に行なえた。しか

し、バーニング処理を行なわないテストでは、良好な成膜ができず現像不良となった。

- [0021] バーニング温度を50℃付近に低下させることができて、バーニングを必要とすることは、バーニング後に冷却を行うことが必要であること、バーニング及びその後の冷却に時間とエネルギーがかかること、装置ラインがバーニング装置の分だけ長くなり、設備費とランニングコストが高くなることが不利となり問題となっている。又、バーニングを行なうことは、現像時にレジストが薄くなりピンホールが生じる一因になっている。従って、バーニングを必要としないポジ型感光膜の開発が強く要望されている。
- [0022] 硫酸銅メッキ板に上記したチタン有機化合物を添加したポジ型感光剤を塗布し、室温25℃で送風を行なわない自然乾燥条件で15分経過させたときの溶剤残留濃度は11%、25時間経過させたときの溶剤残留濃度は9%であった。45r. p. mで回転する被製版ロールにポジ型感光剤を塗布し10分間経過後に測定した結果では溶剤残留濃度は7%までしか下がらないことが分った。これでは、ポジ型感光剤の原液に密着性助剤を含ませた改質を行い、その結果を現像により確認しようにも、溶剤残留濃度を6%よりも大幅に低減できないから、バーニングを必要としないポジ型感光膜のレーザーによる画像焼付が不能であった。
- [0023] そこで、本発明者は、バーニングを必要としないポジ型感光膜の実用化を開発テーマとし、バーニングに依らないで密着剤の添加によりポジ型感光膜自体の密着性を向上できるポジ型感光膜の開発と、バーニングに依らないで短時間かつ容易に溶剤残留濃度を6%よりも大幅に低減できる成膜乾燥技術の開発とを概念的に区別して、二つの課題を同時に解決するべく研究を続行した。
- [0024] 塗布膜は空気に触れて表面から乾燥していくので、時間が経過し表面が乾燥すればするほど拡散性が低下するものと考えられる。他方、塗布膜が液垂れしなくなった後は、膜表面を強制的に負圧にして残留溶剤を空気中へ拡散させることが残留溶剤を効果的に低減できると考えられる。そこで、塗布膜が液垂れしなくなった後、被製版ロールを高速回転させて見たところ、短時間で溶剤残留濃度を3%以下まで下げられることを見出した。
- [0025] この知見に基づいて、バーニングを行なわなくても極めて短時間に溶剤濃度を6%

以下に低減できる技術として、被製版ロールをスパイラルスキャン方式のコーティング装置に水平に両端支持して所要の低速度で回転させ、上端から感光剤が湧き出るパイプを被製版ロールの一端に僅少なギャップを有するように位置させ、感光剤をコーティングに必要な量だけ湧き出させるようにして、該パイプを被製版ロールの一端から他端まで移動してスパイラルスキャン方式で隙間が開かないようにかつオーバーラップが僅少であるようにしてテスト感光液を均一に塗布しその後回転を続行して液垂れが起こらなくなる状態に溶剤が気化した乾燥度合いの感光膜をセットし、その後に、コーティング装置において又はレーザー露光装置等に移して、該被製版ロールを所要の高速度で所要時間回転させて空気と摩擦させることにより感光膜中の残留溶剤を空气中へ拡散離脱させてレーザーによる画像焼付性が発現し得る低い溶剤残留濃度の成膜を得る技術を確立した。

[0026] 200 φ mmの試験ロールに感光液を均一に塗布し塗布終了から5分間25r. p. mで回転を続行した後回転停止し、5分間待つて、液垂れについて観察し、肉眼で液垂れが生じなかったことを確認して、試験ロールを100r. p. mで20分間回転して停止し、感光膜中の溶剤残留濃度を測定したところ、2. 3%であった。

[0027] しかるに、バーニングを行なわなくても極めて短時間に溶剤濃度を6%以下に低減できる技術を開発したことで、種々の密着性助剤を添加してバーニングを行なわなくても必要十分な密着力を有するポジ型感光剤について、ポジ型感光性組成物の改質を試みた。

[0028] その結果、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質と、画像露光光源の赤外線を吸収して熱に変換する光熱変換物質からなるポジ型感光性組成物の原液に、セルロース誘導体とチタンアルコキシド、チタンアシレート、又はチタンキレートの少なくともいずれかのチタン有機化合物を含ませてテストした結果、バーニング処理を行なうと現像が不良になり、バーニング処理を行なわないと現像が優良になり、最良のレジストパターンが得られた。

特許文献1:特開平10-268512号公報

特許文献2:特開平11-194504号公報

特許文献3:特開平11-223936号公報

特許文献4:特開平11-84657号公報

特許文献5:特開平11-174681号公報

特許文献6:特開平11-231515号公報

特許文献7:国際公開第97/39894号公報

特許文献8:国際公開第98/42507号公報

特許文献9:特開2002-189294号公報

特許文献10:特開2004-133025号公報

特許文献11:特公昭47-25470号公報

特許文献12:特公昭48-85679号公報

特許文献13:特公昭51-21572号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0029] しかしながら、湿度がたまたま極めて低い日にテストしたところ、現像を行なうと、感光膜が全面的に離脱してしまった。ポジ型感光剤は、一般的に60%以上の高湿度のときに白化現象を生じて造膜できないという湿度依存性があることが知られているが、湿度が25%位と極めて低いときにも密着性が消失するという、湿度依存性があることが判明した。
- [0030] そこで引き続き、種々の密着性助剤を添加してテストを行なった結果、密着性助剤として、ビニルピロリドン/酢酸ビニルコポリマー、ビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、ビニルピロリドン/ビニルカプロラクタム/ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、スチレン/マレイン酸樹脂、テルペンフェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、メラミン/ホルムアルデヒド樹脂、ポリ酢酸ビニル、又はケトン樹脂を混合添加した場合のケースにおいて、実験室内の室温を25℃、湿度については25%、30%、55%、60%に変えたそれぞれの条件において、25r. p. mで回転する200φmmの被製版ロールに塗布し、液垂れが生じないように回転を続行して自然乾燥条件下で5分経過させた後に100r. p. mで10分間回転して停止した。こうして、被製版ロールの硫酸銅メッキ面に対していずれも光沢があり非常に強い密着性を有する極めて硬質な感光膜を

塗布形成した4本の試験ロールを得られた。膜厚は3.5〜3.8 μm であった。溶剤残留濃度を測定したところ、いずれの試験ロールも2.3%であった。そして、赤外波長域のレーザーで画像焼き付けし現像したところ現像前の膜厚と比べて膜減りが殆どなく極めてシャープで残渣がないアルカリ可溶性のレジストパターンが得られた。そして、自然乾燥したレジストパターンは極めて硬質であることが確認できて、本発明を完成するに至った。

[0031] 本発明は、波長700〜1,100nmのレーザー光に露光感応して該感応部がアルカリ現像液に可溶になるポジ型感光性組成物に関し、塗布作業室内の湿度が25〜60%の範囲において塗布するときに被塗布対象に塗布してその後のバーニングが不要でアルミニウムに対して必要十分な密着性が得られるのは勿論のこと、特にアルミニウムに比べて遥かに強い密着力が必要な銅又は硫酸銅メッキに対して必要十分な密着性が得られ、60〜70秒位の適切な時間で残渣が発生しない良好なアルカリ現像が行なえて、バーニング処理を行なわないことで高感度が保たれレジスト画像のエッジが露光の照射パターンの通りにシャープな輪郭で切れる極めて良好な現像が行なえて、膜減りが少なく膜減りに起因するピンホールの発生が少ない極めて良好な現像が行なえて、レジスト画像に光沢があり、そのまま印刷に供しても数千枚刷れる程の非常に硬いレジスト画像が得られ、感光膜形成後現像前の取り扱いにおける耐キズ性が向上し、レーザーによる画像焼付及び現像のラチチュードが秀逸なポジ型感光性組成物を提供することを目的としている。

[0032] なお、本願明細書において、現像における膜厚の変化なく(膜減りが少なく)、網点の面積が所定の現像時間で変化がなく、残渣(残り)が突然でるといことがない状況で、安定して製版ができる状態を現像のラチチュードが有るとい。

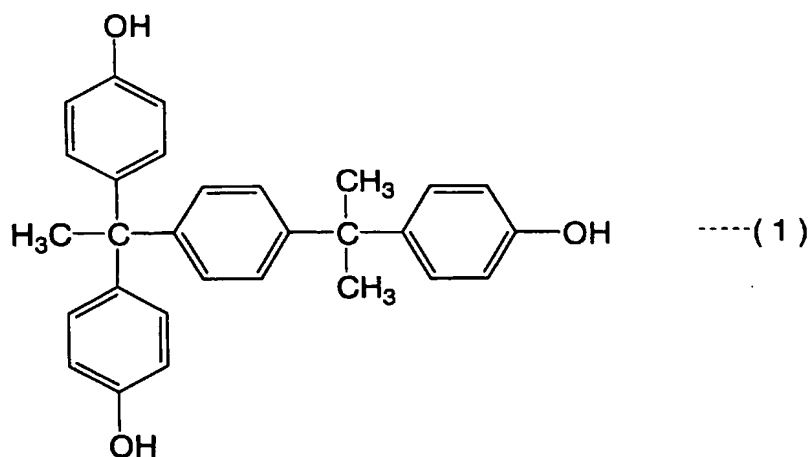
課題を解決するための手段

[0033] 上記課題を解決するために、本発明のポジ型感光性組成物は、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質(A)、画像露光光源の赤外線を吸収して熱に変換する光熱変換物質(B)、(1)ビニルピロリドン／酢酸ビニルコポリマー、(2)ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、(3)ビニルピロリドン／ビニルカプロラクタム／ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、(4)ポリ酢酸

ビニル、(5)ポリビニルブチラール、(6)ポリビニルホルマール、(7)スチレン／マレイン酸系共重合体、(8)テルペンフェノール樹脂、(9)アルキルフェノール樹脂、(10)メラミン／ホルムアルデヒド樹脂、及び(11)ケトン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂(C)、及び溶解阻止剤(D)を含有することを特徴とする。

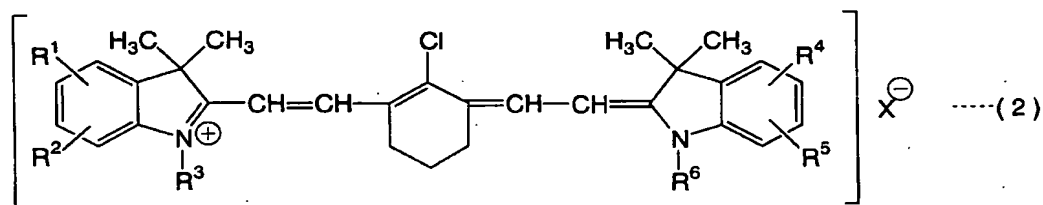
[0034] 前記溶解阻止剤(D)が、下記化学式(1)で示される化合物であることが好ましい。

[0035] [化1]



[0036] 前記光熱変換物質(B)が、下記一般式(2)で示される化合物であることが好ましい。

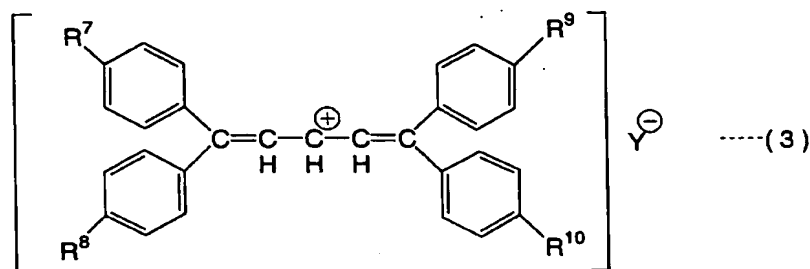
[0037] [化2]



[0038] [式(2)中、 $R^1 \sim R^6$ は各々独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、又は炭素数1～3のアルコキシ基を示し、Xはハロゲン原子、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 TsO^- ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$)、又は PF_6^- を示す。]

[0039] また、前記光熱変換物質(B)が、下記一般式(3)で示される化合物であることが好ましい。

[0040] [化3]



[0041] [式(3)中、 R^7 ~ R^{10} は各々独立して、水素原子、メキシ基、 $N(CH_3)_2$ 、又は $N(C_2H_5)_2$ を示し、 Y は $C_6H_5-B(C_6H_5)_3$ 、 $p-CH_3C_6H_4SO_3$ 、又は CF_3SO_3 を示す。]

[0042] 本発明のフォトファブリケーションの技術は、本発明のポジ型感光性組成物を用いることを特徴とする。該フォトファブリケーションとしては、印刷版、電子部品、及び精密機器部品等が挙げられる。

[0043] 本発明の製版方法は、本発明のポジ型感光性組成物を用いることを特徴とする。本発明の製版方法により、凹版(グラビア)、平版、凸版、孔版等の印刷版を作成することができる。

[0044] 本発明のポジ型感光性組成物を感光液として用いたグラビア版の一般的な製版工程は次の通りである。

1. シリンダーに感光液塗布(ドライ膜厚2~5 μ mが好ましい。ピンホールを無くすため膜は厚い方が良いが、薄い方が使用量が少ない分コストは安くなる。)→2. 乾燥(タッチドライまで15分→終了まで15~20分)→3. 露光(光源:半導体レーザー830nm、220mJ/cm²)→4. 現像(60~90秒/25℃)→5. 水洗(スプレー30秒)→6. エッチング(深度10~30 μ m、腐食 塩化第二銅水溶液、銅換算60g/L)→7. レジスト剥離(アルカリ剥離)→8. 水洗→9. Crメッキ(水に対してクロム酸250g/L, 硫酸2.5g/L)→10. 水洗→11. 印刷。

[0045] 本発明のポジ型感光性組成物を感光液として用いた平版(PS版)の一般的な製版工程は次の通りである。

1. CTP(PS版)(アルミ研摩→感光液塗布→乾燥)→2. 露光(光源:半導体レーザー830nm、220mJ/cm²)→3. 現像→4. 印刷。

発明の効果

[0046] 本発明のポジ型感光性組成物は、赤外波長域のレーザー光に露光感応して該感応部が現像液に可溶になる赤外波長域レーザー感応性を有するアルカリ可溶性のポジ型感光性組成物であり、以下のような優れた効果を有する。

(1) アルミニウムや銅のみならず、光沢のある鏡面状のメッキ銅のような密着性の悪い被塗布対象に対しても、バーニングを行わずに必要な密着性を得ることができる。また、バーニングを行わずに、従来のバーニングを行った場合と同等の光沢のある感光膜を得ることができる。

(2) 湿度25〜60%の条件においても必要十分な密着性が得られる。

(3) 適切な時間で残渣が発生しない良好なアルカリ現像が行なえる。感光層成分が露光により実質的に化学変化を起こさないにもかかわらず、耐刷性、感度、現像ラチチュード等の印刷版の基本性能を全て満足させることができる。

(4) 感光層中の光熱変換物質によって過剰な熱が発生する高い露光エネルギーよりも低い露光エネルギーで画像露光を行なっても現像ラチチュードを広く取れるので感光層飛散が生ずる度合いが低く抑制されるから、感光層飛散(アブレーション)し、露光装置の光学系を汚染するという問題が生じない。

(5) バーニング処理を行わないことで高感度が保たれレジスト画像のエッジが露光の照射パターンの通りにシャープな輪郭で切れる極めて良好な現像が行なえる。また、端面部分もバーニングによる熱容量のバラツキがない分、現像後の均一な膜厚を保持できる。

(6) レジスト画像に膜減りが少なく、光沢があり、そのまま腐食してもピンホールが発生がなくグラフィア製版ができる。また、印刷等に供して数千枚以上刷れる程の耐刷性のあるレジスト画像が得られ、感光膜乾燥後の現像前の取り扱いにおけるピンホールの発生を回避でき、又は耐擦爪傷性が向上する。

(7) レーザーによる画像焼付に対する変化率が少なく、且つ現像のラチチュードが秀逸している。

(8) 現像後の膜減りが少ないため、ピンホールの発生が少ない。

図面の簡単な説明

- [0047] [図1]実施例1で用いた感光液テストパターンと計測個所を示す図面であり、(a)はテストパターン、(b)は(a)の丸印部分の拡大図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0048] 以下に本発明の実施の形態を説明するが、これら実施の形態は例示的に示されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なことはいうまでもない。

- [0049] 本発明のポジ型感光性組成物は、下記成分(A)～(D)を含有することを特徴とするものである。

(A)フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質、(B)画像露光光源の赤外線を吸収して熱に変換する光熱変換物質、(C) (1)ビニルピロリドン／ビニルアセテートコポリマー、(2)ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、(3)ビニルピロリドン／ビニルカプロラクタム／ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、(4)ポリ酢酸ビニル、(5)ポリビニルブチラール、(6)ポリビニルホルマール、(7)スチレン／マレイン酸樹脂、(8)テルペンフェノール樹脂、(9)アルキルフェノール樹脂、(10)メラミン／ホルムアルデヒド樹脂、及び(11)ケトン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂、及び(D)溶解阻止剤。

- [0050] 前記フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質(A)としては、例えば、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、フェノール性水酸基を有するアクリル酸誘導体の共重合体、フェノール性水酸基を有するエポキシ樹脂(例えば、エポキシ／フェノリック等)等が挙げられ、特に、特許文献6等の開示されているようなノボラック樹脂、レゾール樹脂、又はポリビニルフェノール樹脂が好ましい。これらアルカリ可溶性有機高分子物質(A)は、単独で使用しても良く、2種以上併用しても良い。

- [0051] ノボラック樹脂は、フェノール類の少なくとも1種を、酸性触媒下でアルデヒド類、又は、ケトン類の少なくとも1種と重縮合させた樹脂であり、レゾール樹脂は、ノボラック樹脂の重縮合における酸触媒に代えてアルカリ触媒を用いる以外は同様にして重縮合させた樹脂である。ノボラック樹脂及びレゾール樹脂において、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、レ

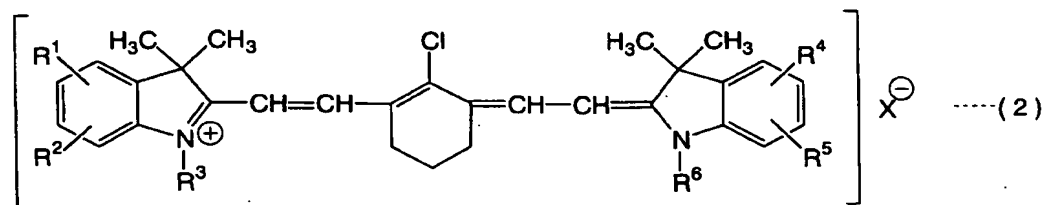
ゾルシノール、又はこれらの混合フェノール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、又はプロピオンアルデヒドとの重縮合体が好ましい。該ノボラック樹脂及びレゾール樹脂は、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量(MW)が、1,500〜150,000であるものが好ましい。

[0052] ポリビニルフェノール樹脂は、例えば、ヒドロキシスチレン類の単独または2種以上を、ラジカル重合開始剤又はカチオン重合開始剤の存在下で重合させた樹脂が挙げられる。ベンゼン環に炭素数1〜4のアルキル基を置換基として有するヒドロキシスチレン類の重合体や無置換のベンゼン環のヒドロキシスチレン類の重合体が好ましい。また、ポリビニルフェノール誘導体(例えば、ポリビニルフェノールを α -ブチル化或いはスチレン化した誘導体等)、及びビニルフェノールと他のビニル系単量体の共重合物(例えば、ビニルフェノール-メタクリル酸メチル共重合物、ビニルフェノール-スチレン共重合物、ビニルフェノール-メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合物、ビニルフェノール-フェニルマレイミド共重合物等)を使用しても良い。

[0053] 本発明のポジ型感光性組成物におけるアルカリ可溶性有機高分子物質(A)の含有割合は、特に限定されないが、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の固形分総量に対して、80〜95重量%であるのが好ましく、90〜94重量%であるのが更に好ましい。

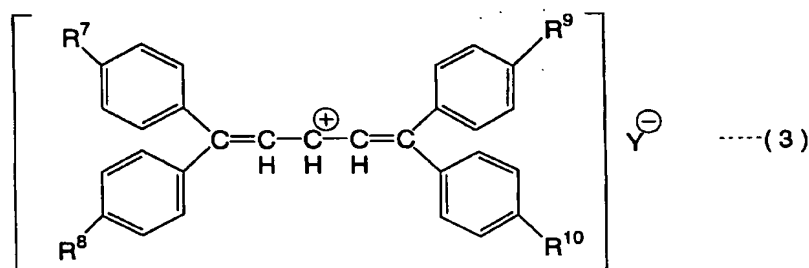
[0054] 前記光熱変換物質(B)としては、吸収した光を熱に変換し得る化合物であれば特に限定はないが、波長700〜1,100nmの赤外線領域の一部又は全部に吸収帯を有する有機又は無機の顔料や染料、有機色素、金属、金属酸化物、金属炭化物、金属硼化物等が挙げられ、前記波長域の光を効率良く吸収し、且つ紫外線領域の光は殆ど吸収しないか又は吸収しても実質的に感応しない光吸収色素が好ましく、下記一般式(2)又は(3)で示される化合物やその誘導体が特に好適である。

[0055] [化4]



[0056] [式(2)中、 $R^1 \sim R^6$ は各々独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、又は炭素数1～3のアルコキシ基を示す。 X^- は対アニオンであり、 X としてはハロゲン原子、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、又は PF_6^- 等が挙げられる。]

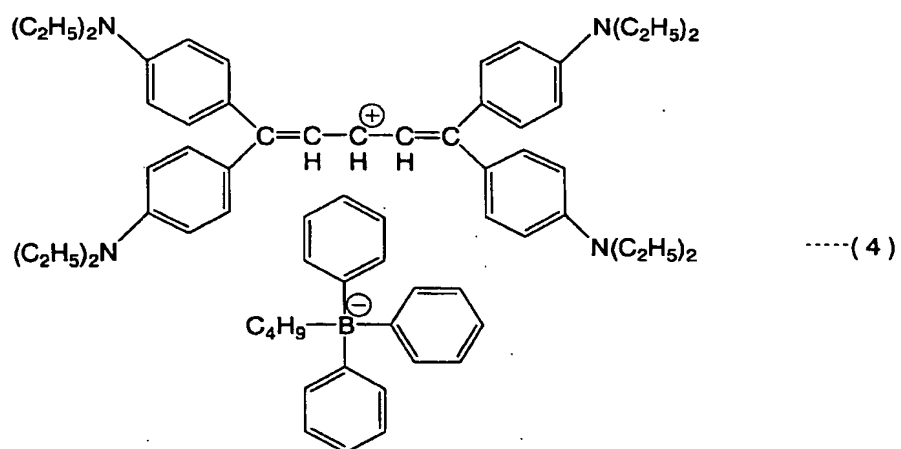
[0057] [化5]



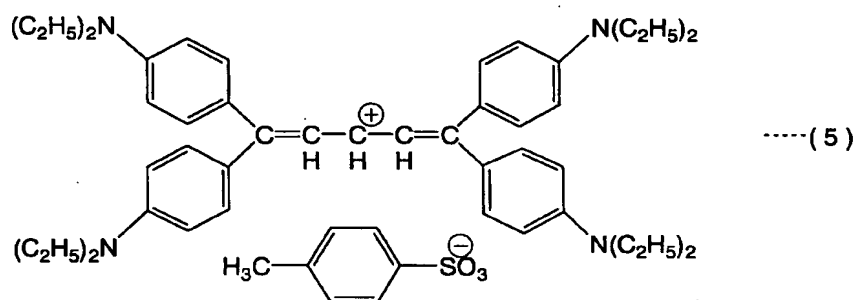
[0058] [式(3)中、 $R^7 \sim R^{10}$ は各々独立して、水素原子、メキシ基、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、又は $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を示し、 Y^- は対アニオンであり、 Y としては $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、又は CF_3SO_3^- 等が挙げられる。]

[0059] 上記一般式(3)で示される化合物としては、最大吸収波長が近赤外線領域にある下記化学式(4)～(7)で示される近赤外線吸収色素がより好ましい。

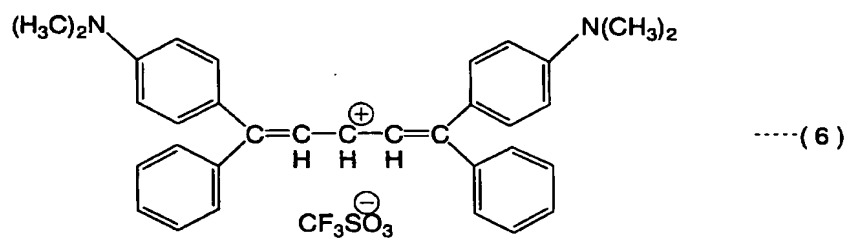
[0060] [化6]



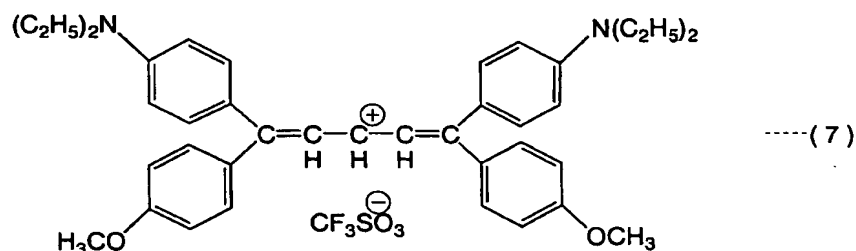
[0061] [化7]



[0062] [化8]



[0063] [化9]



[0064] また、他の光吸収色素としては、例えば、特許文献6に記載されているような窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等を含む複素環等がポリメチン(−CH=)_nで結合された、広義の所謂シアニン系色素が代表的なものとして挙げられ、具体的には、例えば、キノリン系(所謂、シアニン系)、インドール系(所謂、インドシアニン系)、ベンゾチアゾール系(所謂、チオシアニン系)、イミノシクロヘキサジエン系(所謂、ポリメチン系)、ピリウム系、チアピリウム系、スクアリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等が挙げられ、中で、キノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、イミノシクロヘキサジエン系、ピリウム系、又はチアピリウム系が好ましい。特に、フタロシアニンやシアニンが好ましい。

[0065] 前記光熱変換物質(B)は、波長700〜1,100nmの赤外波長領域の一部又は全部に吸収帯を有し該赤外波長領域のレーザー光を吸収して熱分解する特性を有し、前記のフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質の分子の熱切断によるアルカリ可溶性の低分子化・アブレーションに関与する。

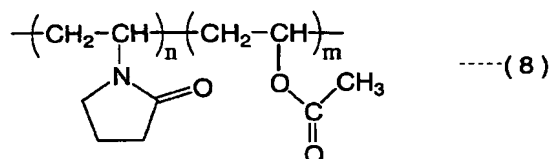
[0066] 光熱変換物質の添加量の多少は、露光で発生する熱の過多と不足に関係し、又、赤外レーザー光の強弱は、露光部分に存在するアルカリ可溶性有機高分子物質の熱分解の過多と不足に関係するので適切な量に設定される。本発明のポジ型感光性組成物における光熱変換物質(B)の含有割合は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の固形分総量に対して、0.1〜10重量%であるのが好ましく、1〜4重量%であるのが更に好ましい。

[0067] 前記樹脂(C)は、(1)ビニルピロリドン／酢酸ビニルコポリマー、(2)ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、(3)ビニルピロリドン／ビニルカブ

ロラクタム／ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、(4)ポリ酢酸ビニル、(5)ポリビニルブチラール、(6)ポリビニルホルマール、(7)スチレン／マレイン酸系樹脂、(8)テルペンフェノール樹脂、(9)アルキルフェノール樹脂、(10)メラミン－ホルムアルデヒド樹脂、及び(11)ケトン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ可溶性樹脂であり、密着性改良剤として機能する。

[0068] 前記(1)ビニルピロリドン／酢酸ビニルコポリマー(以下、PVP／VAコポリマーと称する。)は、ビニルピロリドンと酢酸ビニルを共重合させて得られる熱可塑性樹脂であり、下記一般式(8)で示される構造を有する。

[0069] [化10]

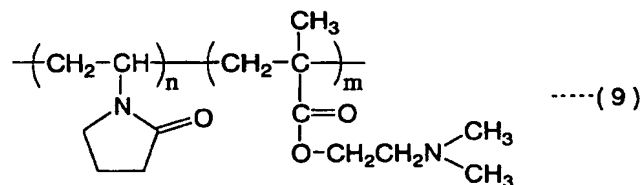


[0070] 式(8)中、n、mは各々1以上の整数である。PVP／VAコポリマー中のビニルピロリドンと酢酸ビニルの割合は特に限定されないが、ビニルピロリドンと酢酸ビニルの割合が70／30から30／70であるものが好ましく、50／50がより好ましい。

[0071] PVP／VAコポリマーの製造方法は特に限定されないが、ビニルピロリドンと酢酸ビニルをフリーラジカル重合させて得られるランダムコポリマーが好ましい。PVP／VAコポリマーの分子量も特に限定されないが、10,000～60,000が好ましく、20,000～50,000が更に好ましい。

[0072] 前記(2)ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマーは、下記一般式(9)で示される構造を有する。

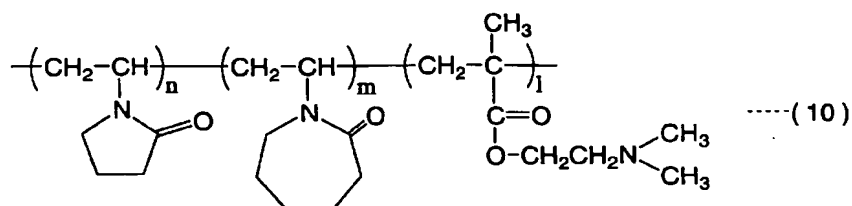
[0073] [化11]



[0074] 式(9)中、n、mは各々1以上の整数である。

[0075] 前記(3)ビニルピロリドン／ビニルカプロラクタム／ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマーは、ビニルピロリドンとビニルカプロラクタムとジメチルエチルメタクリレートとの共重合体であり、下記一般式(10)で示される構造を有する。

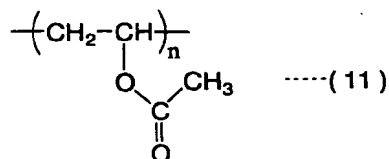
[0076] [化12]



[0077] 式(10)中、 n 、 m 、 l は各々1以上の整数である。

[0078] 前記(4)ポリ酢酸ビニルは、酢酸ビニルの単独重合体又は酢酸ビニルを主成分とする共重合体であり、下記一般式(11)で示される構造を有する。

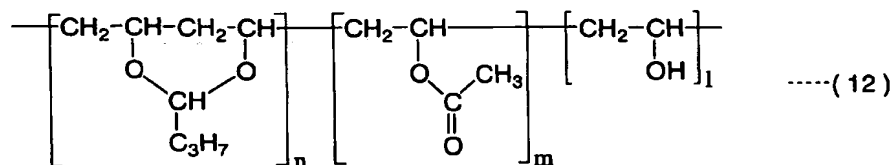
[0079] [化13]



[0080] 式(11)中、nは1以上の整数である。ポリ酢酸ビニルとしては、例えば、電気化学工業株式会社のサクノールSN-09T(商品名)が好適に使用される。

[0081] 前記(5)ポリビニルブチラール(略称PVB)は、ポリビニルアルコールにブチルアルデヒドを反応させるブチラール化により得られる樹脂であり、下記一般式(12)で示される構造を有する。

[0082] [化14]

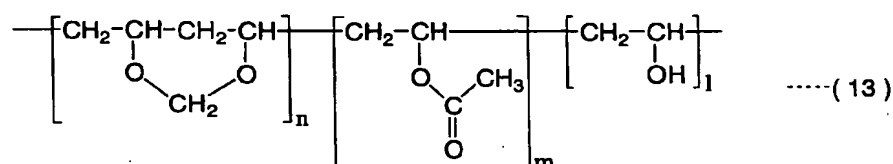


[0083] 式(12)中、 n 、 m 、 l は各々1以上の整数である。ポリビニルブチラールとしては、具体的には、電気化学工業株式会社の製品、デンカブチラール5000Aと6000EP、

積水化学工業株式会社の製品、低重合度タイプのBL-1、BL-2、BL-2、BL-S、BX-L、中重合度タイプのBM-1、BM-2、BM-5、BM-S、高重合度タイプのBH-3、BH-S、BX-1、BX-2、BX-5、BX-55等が好適な例として挙げられ、多種類の溶剤に溶解性を有するBL-S、BM-S、BH-Sの使用が特に好ましい。

[0084] 前記(6)ポリビニルホルマール(PVFM)は、下記一般式(13)で示される構造を有する電気絶縁性が良好な樹脂である。

[0085] [化15]



[0086] 式(13)中、n、m、lは各々1以上の整数である。ポリビニルホルマールの製造方法は特に限定されないが、例えば、ポリ酢酸ビニルを酢酸に溶解させ、ホルムアルデヒドと硫酸を加えてケン化反応とホルマール化反応とを同時に行わせ、この反応液に希硫酸を加えポリビニルホルマールを沈殿させ、溶媒回収、洗浄、乾燥工程を経て製品が得られる。

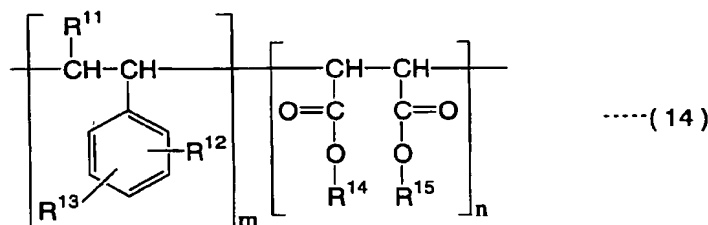
[0087] 前記(7)スチレン/マレイン酸系樹脂は、スチレン系単量体とマレイン酸系単量体を共重合して得られる共重合体、該共重合体の誘導体、又はそれらの変性物である。前記(7)スチレン/マレイン酸系樹脂は、カルボキシル基を酸価が30〜200、特に、50〜170になるように含むことが好ましい。重量平均分子量としては1,500〜100,000が好適である。

[0088] 前記スチレン系単量体は、スチレンまたはその誘導体であり、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、m又はp-メトキシスチレン、p-メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシメチル-4-ヒドロキシスチレン等が好適な例として挙げられる。

[0089] マレイン酸系単量体は、マレイン酸もしくはその誘導物であり、無水マレイン酸、マレイン酸、又はマレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ-n-プロピル、マレイン酸モノイソプロピル、マレイン酸モノ-n-ブチル、マレイン酸モノイソブチル及びマレイン酸モノ-tert-ブチル等のマレイン酸エステルが好ましい。

[0090] 前記(7)スチレン／マレイン酸系樹脂が、下記一般式(14)で示される構造を有するスチレン系単量体とマレイン酸系単量体との共重合体[以下、共重合体(a)と称する。]であることが好ましい。また、他の単量体、例えば、アクリル系単量体(例えば、メチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート、アルキルアクリレート等)などのビニル系単量体をさらに共重合させたものを用いることもできる。

[0091] [化16]



[0092] 式(14)において、 R^{11} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{12} は水素原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシ基を示し、 R^{13} は水素原子又はヒドロキシアルキル基を示し、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立して水素原子、低級アルキル基又は反応性二重結合を有する基を示し、 m 及び n はそれぞれ1以上の整数であり、 $m \geq n$ が好ましい。

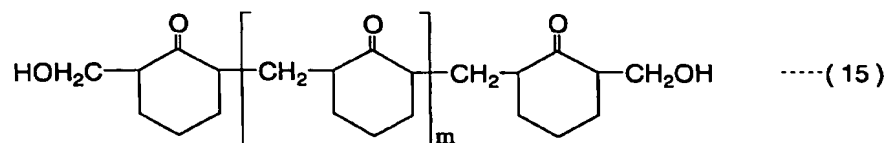
[0093] また、前記(7)スチレン／マレイン酸系樹脂として、前記共重合体(a)を、反応性二重結合を有する化合物で変性したもの[以下、共重合体(b)と称する。]を用いてもよい。この場合の式(14)中の m 及び n は1以上の整数であり、 $m \geq n$ が好ましく、 $m/n = 1 \sim 1.1$ がより好ましい。上記共重合体(b)としては、具体的には、共重合体(a)中の酸無水物基又はカルボキシ基に、反応性二重結合を有する化合物を反応させることにより製造することができる。この場合、密着性向上の為、カルボキシル基が共重合体中に残っていることが好ましい。

[0094] 前記反応性二重結合を有する化合物としては、炭素-炭素二重結合を有する化合物が好ましく、具体的には、不飽和アルコール(例えば、アリルアルコール、2-ブテン-1-2-オール、フルフリルアルコール、オレイルアルコール、シンナミルアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、*N*-メチロールアクリルアミド等)、アルキル(メタ)アクリレート(例えば、メチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート等)、オキシラン環及び反応性二重結合をそれぞれ1個有するエポキシ化

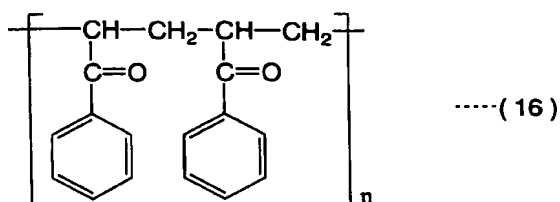
合物(例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、 α -エチルグリシジルアクリレート、クロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリシジルのエステル等)等が好適な例として挙げられる。

- [0095] また、上記共重合体(b)として、不飽和アルコールにより反応性二重結合を導入されたものに、さらに反応性二重結合濃度を大きくするために、前記したオキシラン環及び反応性二重結合をそれぞれ1個有するエポキシ化合物を反応させ、さらに反応性二重結合濃度を大きくしたものをを用いてもよい。
- [0096] 上記共重合体(a)及び(b)の製造方法は特に限定されず、公知の方法(例えば、特許文献11〜13等参照。)に準じて行なうことができる。共重合体への反応性二重結合の付与は、硬化度及び耐刷性の点から好ましい。
- [0097] 前記(8)テルペンフェノール樹脂としては、従来公知のものを広く使用可能である。具体的には、タマノル803L及び901(荒川化学工業株式会社製の商品名)が好適な例として挙げられる。
- [0098] 前記(9)アルキルフェノール樹脂としては、従来公知のものを広く使用可能である。具体的には、タマノル520S, 521, 526, 586及び572S(荒川化学工業株式会社製の商品名)が好適な例として挙げられる。
- [0099] 前記(10)メラミン-ホルムアルデヒド樹脂は、メラミンとホルムアルデヒドの付加縮合反応によって得られる樹脂であり、公知のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂を広く使用することができる。具体的には、例えば、ハリマ化成株式会社のバンセリンSM-960(商品名)を使用することが好ましい。
- [0100] 前記(11)ケトン樹脂としては、公知のケトン樹脂を用いることができ、特に限定されない。例えば、ケトン類とホルムアルデヒドとを公知の方法で反応させて得ることができる。ケトン類としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等が挙げられ、特に、シクロヘキサノンとアセトフェノンが好ましい。ケトン樹脂としては、下記式(15)で示されるシクロヘキサノン系ケトン樹脂、及び下記式(16)で示される構造を有するアセトフェノン系ケトン樹脂が好ましい。

[0101] [化17]



[0102] [化18]

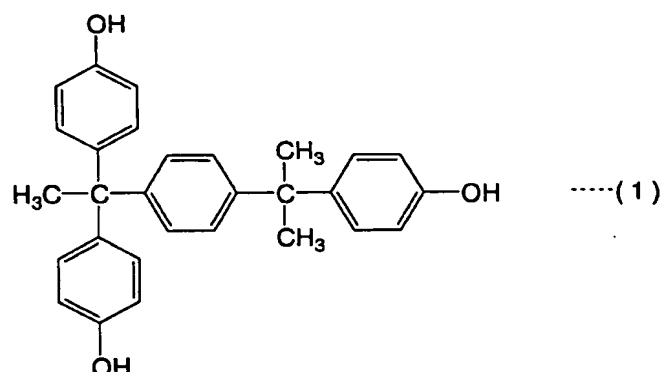
[0103] 式(15)及び式(16)において、 m 、 n はそれぞれ1以上の整数である。

[0104] 本発明のポジ型感光性組成物における樹脂(C)の含有割合は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の固形分総量に対して、1～40重量%であるのが好ましく、5～30重量%がより好ましい。

[0105] 前記溶解阻止剤(D)は、露光部と非露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の時間差を増大させる目的で配合され、アルカリ可溶性有機高分子物質と水素結合を形成して該高分子物質の溶解性を低下させる機能を有し、かつ、赤外領域の光を殆ど吸収せず、赤外領域の光で分解されないものが用いられる。

[0106] 前記溶解阻止剤(D)として、下記式(1)で示される化合物(4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール)を用いることが好ましい。

[0107] [化19]



[0108] また、溶解阻止剤(D)として、公知の溶解阻止剤を用いることもできる。具体的には、スルホン酸エステル、燐酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、芳香族ジスルホン、カルボン酸無水物、芳香族ケトン、芳香族アルデヒド、芳香族アミン、芳香族エーテル等や、ラクトン骨格、チオラクトン骨格、N, N-ジアリールアミド骨格、又はジアリールメチルイミノ骨格を有する酸発色性色素、ラクトン骨格、チオラクトン骨格、又はスルホラクトン骨格を有する塩基発色性色素、非イオン性界面活性剤等が挙げられ、これらの中では、ラクトン骨格を有する酸発色性色素が好ましい。

[0109] 本発明のポジ型感光性組成物における溶解阻止剤(D)の含有割合は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の固形分総量に対して、0.5〜8重量%であるのが好ましく、1〜5重量%がより好ましい。これら溶解阻止剤は単独で使用しても良く、2種以上併用してもよい。

[0110] 本発明のポジ型感光性組成物は、上記した成分に加えて、必要に応じて、顔料又は染料等の着色剤、増感剤、現像促進剤、塗布性改良剤等の各種添加剤を配合してもよい。増感剤としては、光により酸を発生する化合物(光酸発生剤)が好ましい。現像促進剤は、例えば、ジカルボン酸又はアミン類又はグリコール類を微量添加することが好ましい。

[0111] 本発明のポジ型感光性組成物は、通常、溶媒に溶解した溶液として使用される。溶媒の使用割合は、感光性組成物の固形分総量に対して、通常、重量比で1〜20倍程度の範囲である。

[0112] 溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるもの

であれば特に制限はなく、セロソルブ系溶媒、プロピレングリコール系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、高極性溶媒を使用できる。セロソルブ系溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等が挙げられる。プロピレングリコール系溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。エステル系溶媒としては、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等が挙げられる。アルコール系溶媒としては、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等が挙げられる。高極性溶媒としては、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒やジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。その他、酢酸、あるいはこれらの混合溶媒、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。

- [0113] 本発明のポジ型感光性組成物は、通常、前記各成分をセロソルブ系溶媒、プロピレングリコール系溶媒等の溶媒に溶解した溶液として支持体表面であるグラビア印刷用の被製版ロールの銅メッキ面又は硫酸銅メッキ面に塗布し自然乾燥した後、高速回転して被製版ロールの表面で風を切り感光膜内における遠心力による質量作用と表面近傍が若干の負圧状態になることで溶剤残留濃度を6%以下に低減することにより、支持体表面に感光性組成物層が形成されたポジ型感光膜とされる。
- [0114] 塗布方法として、メニスカスコート、ファウンティンコート、ディップコート、回転塗布、ロール塗布、ワイヤーバー塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、及びカーテン塗布等を用いることができる。塗布膜の厚さは1〜6 μm の範囲とすることが好ましく、さらに3〜5 μm とするのが好ましい。
- [0115] ポジ型感光性組成物層を画像露光する光源としては、波長700〜1,100nmの赤外レーザー光線を発生する半導体レーザーやYAGレーザーが好ましい。他に、ル

ビーレーザー、LED等の固体レーザーを用いることが出来る。レーザー光源の光強度としては、 $2.0 \times 10^6 \text{ mJ/s} \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることが好ましく、 $1.0 \times 10^7 \text{ mJ/s} \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることが特に好ましい。

[0116] 本発明のポジ型感光性組成物を用いて形成した感光膜に対して用いる現像液としては、無機アルカリ(例えば、Na、Kの塩等)、又は有機アルカリ(例えば、TMAH(Tetra Methyl Ammonium Hydroxide)、又はコリン等)などの無機又は有機のアルカリからなる現像剤が好ましい。

[0117] 現像は、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等により、通常、15〜45℃程度の温度、好ましくは22〜32℃で行なう。

実施例

[0118] 以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例は例示的に示されるもので限定的に解釈されるべきでないことはいうまでもない。

[0119] (実施例1)

表1に示す配合物質及び配合割合によりポジ型感光性組成物(固形分5%)を調製し、テスト感光液とした。

[0120] [表1]

	配合物質	配合量 (重量部)
成分(A)	ノボラック樹脂	100
成分(B)	近赤外線吸収色素 1	1
成分(C)	PVP/VA コポリマー	5
成分(D)	溶解阻止剤 1	5
溶媒	PM	800
	IPA	800
	MEK	600

[0121] 表1中の各成分は下記の通りである。

ノボラック樹脂:PR-NMD-100(住友ベークライト社製)

光吸収色素1:シアニン系色素 PVP/VAコポリマー:分子量46,000、ガラス転移点96℃のビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体(ビニルピロリドン/酢酸ビニル

50/50)

溶解阻止剤1:本州化学工業(株)製、商品名:TrisP-PA(前記式(1)で示される化合物)

PM:プロピレングリコールモノメチルエーテル

IPA:イソプロピルアルコール

MEK:メチルエチルケトン

- [0122] 得られたテスト感光液を用いて下記の実験を行った。なお、実験室内は25℃、表2に示す湿度条件下で実験を行った。ロール母材が鉄であり硫酸銅メッキされ鏡面研磨された200 φ mmの被製版ロールを、ファウンテンコーティング装置(除湿装置と加湿装置が付設されていて湿度を所望にコントロールできる装置)で両端チャックして25r. p. mで回転し、ワイピングクロスで十分に拭淨した。なお、該ファウンテンコーティング装置は、ポジ型感光性組成物中の溶剤がコーティング中に蒸発して溶剤の割合が変化することを回避するものである。
- [0123] その後、上端からテスト感光液が湧き出るパイプを被製版ロールの一端に約500 μmのギャップを有するように位置させ、テスト感光液をコーティングに必要な量だけ湧き出させるようにして、該パイプを被製版ロールの一端から他端まで移動してスパイラルスキャン方式でテスト感光液を均一に塗布し、塗布終了から5分間25r. p. mで回転を続行した後回転停止した。
- [0124] 5分間待つて、液垂れについて観察したところ、肉眼で液垂れが生じたことが観察できなかった。そして、膜厚測定をしたところ、ロールの下面部分と上面部分とで差異はなかった。もって、液垂れが生じなく状態に乾固した感光膜をセットできたことを確認した。
- [0125] 引き続いて、試験ロールを100r. p. mで20分間回転して停止し、感光膜中の溶剤残留濃度を測定したところ、2.9%であった。
- [0126] 続いて、試験ロールをクレオサイテックス社の高出力半導体レーザーヘッドを搭載した露光装置(株式会社シンク・ラボラトリー製)に取付けて該試験ロールに赤外波長域のレーザーを照射してポジ画像を焼き付け、次いで、試験ロールを現像装置に取付けて回転して現像槽を上昇させて残渣がなくなるまで現像を行い、その後水洗し

た。なお、現像液はKOH4. 2% (25℃)を用いた。得られたレジスト画像を顕微鏡により評価した。結果を表2に示す。

[0127] [表2]

	湿度 (%)	密着性	感度 (mJ/cm ²)	現像 (秒)	残膜率 (%)	画像	エッジの 解像性	現像 ラチチュード
実施例 1-1	35	◎	220	75	75	◎	◎	◎
実施例 1-2	45	◎	220	75	74	◎	◎	◎
実施例 1-3	55	◎	220	75	73	◎	◎	◎

[0128] 表2中の評価方法は下記の通りである。

1) エッジの解像性

図1に示した解像力テストパターンを用いて、市松模様、グレーチングの7.9 μm の線のエッジがシャープかどうかを測定した。表中◎は良好な結果であり解像性が合格、×は画像なしで製版できず解像性が不合格。

2) 現像ラチチュード

大日本印刷株式会社製のセル蔵(網点の開孔率自動測定のできる装置)を用いて測定を行った。現像の回数を多くしたテスト(本実施例では3回)により、7.9 $\mu\text{m} \times 7.9 \mu\text{m}$ の露光により、セル面積計算で60-75 μm^2 に入っている場合は、印刷濃度の許容範囲に入っている為、良好であり、表中◎で示した。印刷許容範囲外の場合を表で×で示した。

3) 密着性

tesa test: DIN EN ISO 2409 tesaテープによる基盤目密着性テストで100マスが全て残る場合を◎、20%未満の範囲で剥離される場合を○、20%以上剥離する場合を×とした。

4) 感度

露光量をふり画像パターンに再現性が近いもので感度を決定。露光機はクレオ社のサーマルイメージングヘッドを用いた。

5) 現像

残渣がなくなるまでの現像時間を測定した。

6) 残膜率

塗膜の厚みを測定する装置であるFILMETRICS Thin Film Analyzer F20(Filmetrics Co製)を用いて、現像前の膜厚、現像後の膜厚を測定し、残膜率を算出した。

7) 画像

オリジナル画像に再現性が近いかどうかを評価した。◎:非常に良好、×:非常に悪い、-:現像で画像が無くなる。

[0129] 感光液テストパターンと計測箇所を図1に示す。図1中の計測箇所に対するチェック項目及び測定方法を表3に示す。

[0130] [表3]

計測箇所	チェック項目	写真撮影	面積測定 (セル蔵)
①	現像残渣の有無	—	—
②	1Pixel 市松	○	—
③	1Pixel ハイライト	○	○
④	7 μ m グレーチング	○	○

[0131] 表2に示した如く、実施例1のポジ型感光性組成物は、25℃の室温、湿度35～55%の条件下で、70秒位で残渣がないシャープなパターンが得られる良好な現像が行なえた。現像ラチチュードも良好であった。

[0132] なお、硫酸銅メッキ面の代わりに銅面又はアルミニウム面を用いた場合についても実験を行ったがいずれも実施例1と同様、良好な結果が得られた。アルミニウム面の場合、特に広い現像ラチチュードが得られた。

[0133] (実施例2～6)

表4に示した如く組成物中の成分(B)を変更した以外は実施例1と同様に実験を行った。なお、測定条件は湿度45%の条件下で行ったものである。結果を併せて表4に示す。

[0134] [表4]

	成分 (B)	密着性	感度 (mJ/cm ²)	現像 (秒)	残膜率 (%)	画像	エッジの 解像性	現像 ラチュード
実施例 2	色素 2	◎	220	75	76	◎	◎	◎
実施例 3	色素 3	◎	220	75	73	◎	◎	◎
実施例 4	色素 4	◎	220	75	72	◎	◎	◎
実施例 5	色素 5	◎	220	75	73	◎	◎	◎
実施例 6	色素 6	◎	220	75	75	◎	◎	◎

[0135] 表4中、成分(B)の配合量は実施例1と同様であり、色素2～色素6はそれぞれ前記式(2)、(4)～(7)で示される化合物である。

[0136] (実施例7～9)

表5に示した如く組成物中の成分(A)を変更した以外は実施例1と同様に実験を行った。なお、測定条件は湿度45%の条件下で行ったものである。結果を併せて表5に示す。

[0137] [表5]

	成分 (A)	密着性	感度 (mJ/cm ²)	現像 (秒)	残膜率 (%)	画像	エッジの 解像性	現像 ラチュード
実施例 7	樹脂 1	◎	220	75	72	◎	◎	◎
実施例 8	樹脂 2	◎	220	75	74	◎	◎	◎
実施例 9	樹脂 3	◎	220	75	75	◎	◎	◎

[0138] 表5中、成分(A)の配合量は実施例1と同様であり、樹脂2～4は下記の通りである。

樹脂1:アルキルフェノール樹脂(商品名ヒタノール2181、日立化成(株)製)

樹脂2:p-ビニルフェノールアクリル酸ブチル共重合体(商品名マルカリンカーCB A、丸善石油社製)

樹脂3:ポリビニルフェノール樹脂(商品名マルカリンカーM、丸善石油社製)

[0139] (実施例10～20)

成分(C)としてPVP/VAコポリマーの代わりに表6に示す各ポリマーを用いた以外は実施例1と同様に実験を行った。なお、測定条件は湿度45%の条件下で行ったものである。結果を併せて表6に示す。

[0140] [表6]

実施例 番号	成分 (C)	密着性	感度 (mJ/cm ²)	現像 (秒)	残膜率 (%)	画像	エッジの 解像性	現像 ラッチェド
10	ポリマ- 1	◎	180	75	75	◎	◎	◎
11	ポリマ- 2	◎	180	70	69	◎	◎	◎
12	ポリマ- 3	◎	180	75	74	◎	◎	◎
13	ポリマ- 4	◎	180	75	69	◎	◎	◎
14	ポリマ- 5	◎	180	72	73	◎	◎	◎
15	ポリマ- 6	◎	180	75	75	◎	◎	◎
16	ポリマ- 7	◎	180	72	72	◎	◎	◎
17	ポリマ- 8	◎	180	73	73	◎	◎	◎
18	ポリマ- 9	◎	180	70	70	◎	◎	◎
19	ポリマ- 10	◎	180	69	69	◎	◎	◎
20	ポリマ- 11	◎	180	68	68	◎	◎	◎

[0141] 表6中、成分(C)の配合量は実施例1と同様であり、ポリマー1〜11は下記の通りである。

ポリマー1: GAFQUAT 734 (ISP社製、ビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー)

ポリマー2: GAFFIX VC-713 (ISP社製、ビニルピロリドン/ビニルカプロラクタム/ジメチルアミノエチルメタクリレートターポリマー)

ポリマー3: サクノールSN-09T (電気化学工業(株)製、ポリ酢酸ビニル)

ポリマー4: デンカブチラール #3000 (電気化学工業(株)製、ポリビニルブチラール)

ポリマー5: ビニレック-Kタイプ (チッソ社製、ポリビニルホルマール)

ポリマー6: オキシラックSH-101誘導体 (グリシジルメタクリレート付加したスチレン/マレイン酸系共重合体、酸価80)

ポリマー7: タマノル803L (荒川化学工業(株)製、テルペンフェノール樹脂)

ポリマー8: タマノル520S (荒川化学工業(株)製、アルキルフェノール樹脂)

ポリマー9: バンセリンSM-960 (ハリマ化成(株)製、メラミン/ホルムアルデヒド樹脂)

ポリマー10: ハイラック111 (日立化成(株)製、シクロヘキサン樹脂)

ポリマー11:ハイラック110H(日立化成(株)製、アセトフェノン樹脂)

[0142] (実施例21〜42)

成分(A)及び成分(C)を表7又は表8に示す樹脂及びポリマーを用いた以外は実施例1と同様に実験を行った。測定条件は湿度45%の条件下で行ったものである。結果を併せて表7, 8に示す。なお、表7及び表8中、成分(A)及び成分(C)の配合量は実施例1と同様であり、樹脂2, 3は表5と同じであり、ポリマー1〜11は表6と同じである。

[0143] [表7]

実施例 番号	成分 (A)	成分 (C)	密着性	感度 (mJ/cm ²)	現像 (秒)	残膜率 (%)	画像	エッジの 解像性	現像 ラチュード
21	樹脂 2	ポリマ- 1	◎	180	75	75	◎	◎	◎
22	樹脂 2	ポリマ- 2	◎	180	70	69	◎	◎	◎
23	樹脂 2	ポリマ- 3	◎	180	75	74	◎	◎	◎
24	樹脂 2	ポリマ- 4	◎	180	75	69	◎	◎	◎
25	樹脂 2	ポリマ- 5	◎	180	72	73	◎	◎	◎
26	樹脂 2	ポリマ- 6	◎	180	75	75	◎	◎	◎
27	樹脂 2	ポリマ- 7	◎	180	72	72	◎	◎	◎
28	樹脂 2	ポリマ- 8	◎	180	73	73	◎	◎	◎
29	樹脂 2	ポリマ- 9	◎	180	70	70	◎	◎	◎
30	樹脂 2	ポリマ- 10	◎	180	69	69	◎	◎	◎
31	樹脂 2	ポリマ- 11	◎	180	68	68	◎	◎	◎

[0144] [表8]

実施例 番号	成分 (A)	成分 (C)	密着性	感度 (mJ/cm ²)	現像 (秒)	残膜率 (%)	画像	エッジの 解像性	現像 ラチュード
32	樹脂 3	ポリマ- 1	◎	180	75	75	◎	◎	◎
33	樹脂 3	ポリマ- 2	◎	180	70	69	◎	◎	◎
34	樹脂 3	ポリマ- 3	◎	180	75	74	◎	◎	◎
35	樹脂 3	ポリマ- 4	◎	180	75	69	◎	◎	◎
36	樹脂 3	ポリマ- 5	◎	180	72	73	◎	◎	◎
37	樹脂 3	ポリマ- 6	◎	180	75	75	◎	◎	◎
38	樹脂 3	ポリマ- 7	◎	180	72	72	◎	◎	◎
39	樹脂 3	ポリマ- 8	◎	180	73	73	◎	◎	◎
40	樹脂 3	ポリマ- 9	◎	180	70	70	◎	◎	◎
41	樹脂 3	ポリマ- 10	◎	180	69	69	◎	◎	◎
42	樹脂 3	ポリマ- 11	◎	180	68	68	◎	◎	◎

[0145] (比較例1〜3)

表9に示した如くポジ型感光性組成物の配合を変更した以外は実施例1と同様に実験を行った。なお、測定条件は湿度45%の条件下で行ったものである。結果を表10に示す。

[0146] [表9]

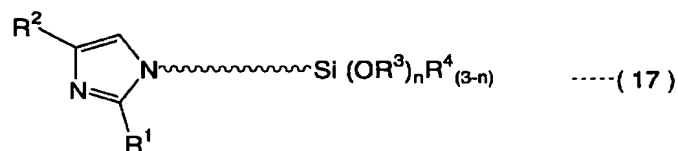
		比較例 1	比較例 2	比較例 3
成分(A)	ノボラック樹脂	100	100	100
成分(B)	光吸収色素 1	1	1	1
	チタン有機化合物	-	2	-
	イミダゾールシラン	-	-	2
溶剤	PM	800	800	800
	IPA	800	800	800
	MEK	600	600	600

[0147] 表9中、ノボラック樹脂、光吸収色素1及び溶剤は表1と同じであり、他の成分は下記の通りである。

チタン有機化合物:松本工業製薬(株)製のオルガチックスTA-10(チタンアルコキシド)

イミダゾールシラン:下記式(17)の構造を有するシランカップリング剤。但し、式17中、 R^1 〜 R^4 はそれぞれアルキル基、 n は1〜3の整数である。

[0148] [化20]



[0149] [表10]

	密着性	感度 (mJ/cm ²)	現像 (秒)	残膜率 (%)	画像	エッジの 解像性	現像 ラチチュード
比較例 1	○	180-250	60	0	—	×	×
比較例 2	○	180-250	60	0	—	×	×
比較例 3	○	180-250	60	0	—	×	×

[0150] 表10に示した如く、比較例1〜3はいずれも現像後、画像が無くなり、現像ラチチュードが全く得られなかった。

[0151] (比較例4〜15)

溶解阻止剤1を配合しなかった以外は実施例1、実施例10〜20と同様に実験を行った。結果を表11に示す。

[0152] [表11]

	密着性	感度 (mJ/cm ²)	現像 (秒)	残膜率 (%)	画像	エッジの 解像性	現像 ラチチュード
比較例 4	○	180-250	60	0	—	×	×
比較例 5	○	180-250	60	12	×	×	×
比較例 6	○	180-250	60	0	—	×	×
比較例 7	○	180-250	60	0	—	×	×
比較例 8	○	180-250	60	0	—	×	×
比較例 9	○	180-250	60	0	—	×	×
比較例 10	○	180-250	60	0	—	×	×
比較例 11	○	180-250	60	10	×	×	×
比較例 12	○	180-250	60	5	×	×	×
比較例 13	○	180-250	60	0	—	×	×
比較例 14	○	180-250	60	0	—	×	×
比較例 15	○	180-250	60	0	—	×	×

産業上の利用可能性

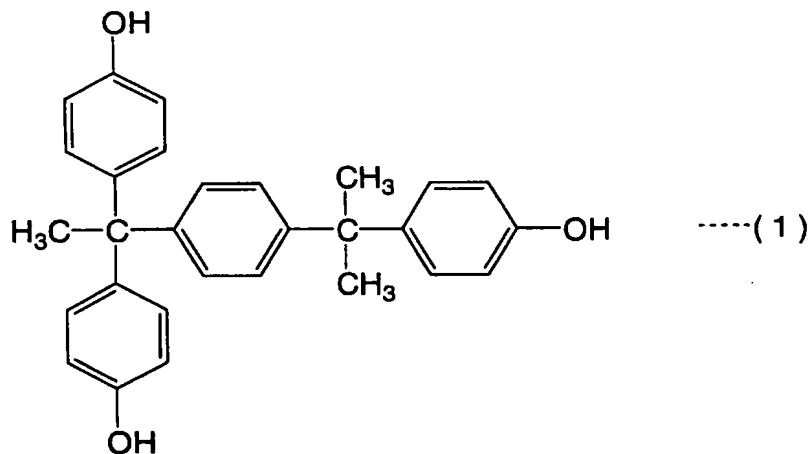
[0153] 本発明のポジ型感光性組成物は、グラビア印刷用の被製版ロールの硫酸銅メッキ面にポジ型感光膜を形成するのに好ましいが、これに限定されるものではなく、アルミニウム、亜鉛、鋼等の金属板、アルミニウム、亜鉛、銅、鉄、クロム、ニッケル等をメッキ又は蒸着した金属板、樹脂を塗布した紙、アルミニウム等の金属箔を貼着した紙、プラスチックフィルム、親水化处理したプラスチックフィルム、及びガラス板等に適用しても低温での密着性が良好であり、高感度が得られる。

[0154] 従って、感光性平版印刷版、簡易校正印刷用プルーフ、配線板やグラビア用銅エッチングレジスト、フラットディスプレイ製造に用いられるカラーフィルター用レジスト、LSI製造用フォトレジスト等に好適に使用できる。

請求の範囲

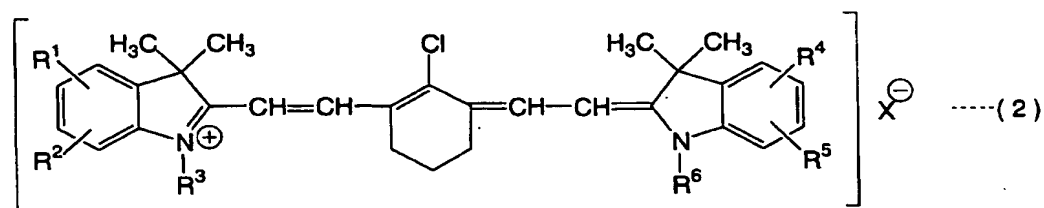
- [1] フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質(A)、画像露光光源の赤外線を吸収して熱に変換する光熱変換物質(B)、(1)ビニルピロリドン/酢酸ビニルコポリマー、(2)ビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、(3)ビニルピロリドン/ビニルカプロラクタム/ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、(4)ポリ酢酸ビニル、(5)ポリビニルブチラール、(6)ポリビニルホルマール、(7)スチレン/マレイン酸系共重合体、(8)テルペンフェノール樹脂、(9)アルキルフェノール樹脂、(10)メラミン/ホルムアルデヒド樹脂、及び(11)ケトン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂(C)、及び溶解阻止剤(D)を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。
- [2] 前記溶解阻止剤(D)が、下記化学式(1)で示される化合物であることを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性組成物。

[化21]



- [3] 前記光熱変換物質(B)が、下記一般式(2)で示される化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載のポジ型感光性組成物。

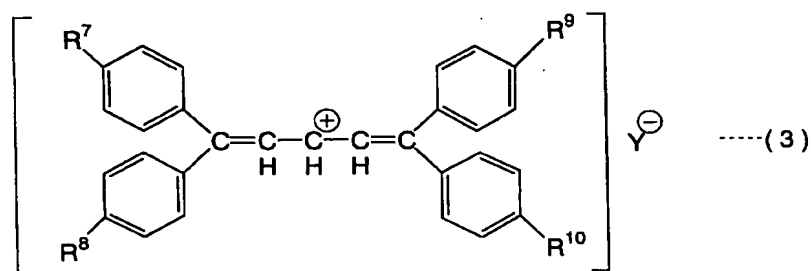
[化22]



[式(2)中、 $R^1 \sim R^6$ は各々独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、又は炭素数1～3のアルコキシ基を示し、 X はハロゲン原子、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、又は PF_6^- を示す。]

- [4] 前記光熱変換物質(B)が、下記一般式(3)で示される化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載のポジ型感光性組成物。

[化23]



[式(3)中、 $R^7 \sim R^{10}$ は各々独立して、水素原子、メトキシ基、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、又は $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を示し、 Y は $\text{C}_4\text{H}_9\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、又は CF_3SO_3^- を示す。]

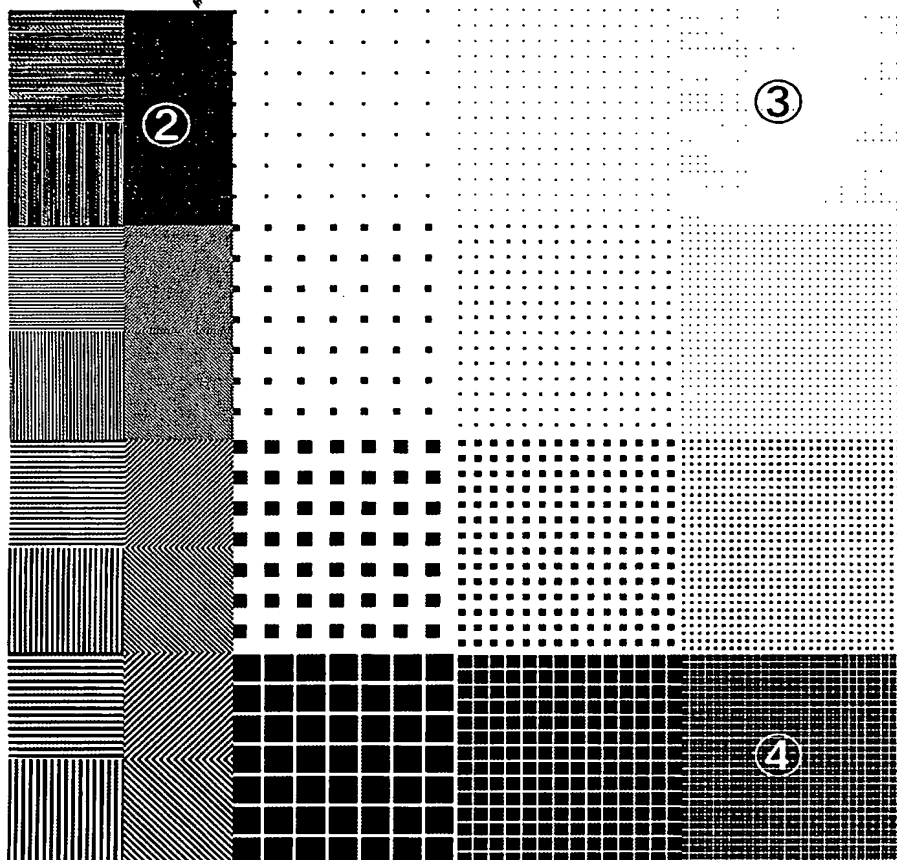
- [5] 請求項1～4のいずれか1項記載のポジ型感光性組成物を用いたフォトファブリケーション。
- [6] 前記フォトファブリケーションが、印刷版、電子部品又は機密機器部品であることを特徴とする請求項5記載のフォトファブリケーション。
- [7] 請求項1～4のいずれか1項記載のポジ型感光性組成物を用いた製版方法。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/039, 7/004, 7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/00-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 11-506550 A (Horsell Graphic Industries Ltd.), 08 June, 1999 (08.06.99), Full text; all drawings & WO 97/39894 A1 & EP 825927 A1 & EP 887182 A1 & US 6280899 B1 & US 2002/45124 A1	1, 3, 5-7 4 2
X Y A	JP 11-202481 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 July, 1999 (30.07.99), Full text & EP 913253 A1 & US 6074802 A	1, 5-7 3, 4 2
X Y A	JP 2002-189294 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 July, 2002 (05.07.02), Full text (Family: none)	1, 4-7 3 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 June, 2004 (10.06.04)Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007274

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-122025 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 25 April, 2003 (25.04.03), Full text; all drawings (Family: none)	1, 5-7 3, 4 2
X Y A	JP 2001-133965 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 May, 2001 (18.05.01), Full text; all drawings & WO 00/29214 A1 & EP 1159133 A1 & US 6596457 B1	1, 5-7 3, 4 2
X Y A	JP 2002-23364 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 January, 2002 (23.01.02), Full text (Family: none)	1, 5-7 3, 4 2
Y A	JP 2003-345016 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 December, 2003 (03.12.03), Full text (Family: none)	1, 3, 5-7 2, 4
Y A	JP 2003-345017 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 December, 2003 (03.12.03), Full text (Family: none)	1, 5-7 2, 4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03F7/039, 7/004, 7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03F7/00-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 11-506550 A (ホーセル・グラフィック・インダストリーズ・リミテッド) 1999. 06. 08, 全文, 全図 & WO 97/39894 A1 & EP 825927 A1 & EP 887182 A1 & US 6280899 B1 & US 2002/45124 A1	1, 3, 5-7 4 2
X Y A	J P 11-202481 A (三菱化学株式会社) 1999. 07. 30, 全文 & EP 913253 A1 & US 6074802 A	1, 5-7 3, 4 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 06. 2004

国際調査報告の発送 29. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H

3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 2002-189294 A (三菱化学株式会社) 2002. 07. 05, 全文 (ファミリーなし)	1, 4-7 3 2
X Y A	J P 2003-122025 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 04. 25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 5-7 3, 4 2
X Y A	J P 2001-133965 A (三菱化学株式会社) 2001. 05. 18, 全文, 全図 & WO 00/29214 A1 & EP 1159133 A1 & US 6596457 B1	1, 5-7 3, 4 2
X Y A	J P 2002-23364 A (三菱化学株式会社) 2002. 01. 23, 全文 (ファミリーなし)	1, 5-7 3, 4 2
Y A	J P 2003-345016 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 12. 03, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 5-7 2, 4
Y A	J P 2003-345017 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 12. 03, 全文 (ファミリーなし)	1, 5-7 2-4